

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2005 年 9 月 29 日 (29.09.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/090232 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C01B 31/02
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/002659
- (22) 国際出願日: 2005 年 2 月 14 日 (14.02.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2004-085588 2004 年 3 月 23 日 (23.03.2004) JP
特願2004-192223 2004 年 6 月 29 日 (29.06.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 独立行政法人物質・材料研究機構 (NATIONAL INSTITUTE FOR MATERIALS SCIENCE) [JP/JP]; 〒305-0047 茨城県つくば市千現 1 丁目 2 番 1 号 Ibaraki (JP).

- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 宮澤 薫一 (MIYAZAWA, Kun'ichi) [JP/JP]; 〒305-0047 茨城県つくば市千現 1 丁目 2 番 1 号 独立行政法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP). 藤野 真久 (FUJINO, Masahisa) [JP/JP]; 〒305-0047 茨城県つくば市千現 1 丁目 2 番 1 号 独立行政法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP). 橋勝 (TACHIBANA, Masaru) [JP/JP]; 〒236-0027 神奈川県横浜市金沢区瀬戸 2-2 横浜市立大学大学院総合理学研究科内 Kanagawa (JP). 小林 健一 (KOBAYASHI, Ken-ichi) [JP/JP]; 〒236-0027 神奈川県横浜市金沢区瀬戸 2-2 横浜市立大学大学院総合理学研究科内 Kanagawa (JP). 須賀 唯知 (SUGA, Tadamoto) [JP/JP]; 〒305-0047 茨城県つくば市千現 1 丁目 2 番 1 号 独立行政法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP).

[続葉有]

(54) Title: FULLERENE HOLLOW STRUCTURE NEEDLE CRYSTAL AND C₆₀-C₇₀ MIXED FINE WIRE, AND METHOD FOR PREPARATION THEREOF

(54) 発明の名称: フラーレン中空構造針状結晶と C₆₀-C₇₀ 混合細線及びそれらの製造方法



(57) Abstract: A needle crystal in the form of a capsule comprising fullerene molecules such as C₆₀ and a C₆₀-platinum derivative and having a hollow portion (a fullerene shell capsule) is provided. The fullerene shell capsule which has been prepared by the liquid-liquid interface deposition method, which comprises (1) a step of allowing a solution having a first solvent containing fullerene dissolved therein to meet with a second solvent having less solubility for fullerene than that of the first solvent, (2) a step of forming a liquid-liquid interface between the above solution and the above second solvent and (3) a step of depositing a carbon fine wire in the above liquid-liquid interface, has a novel characteristic in its form and can be used as a material for carrying a catalyst, a raw material for a plastic composite material, a material for the storage of a gas such as hydrogen, a catalyst for use in a fuel cell, or the like. Further, provided are a novel C₆₀-C₇₀ mixed fine wire which is a fullerene fine wire comprising two components of C₆₀ and C₇₀; and a method for preparing the mixed fine wire.

(57) 要約: C₆₀やC₆₀白金誘導体などのフラーレン分子から構成される中空部を有するカプセル状の針状結晶(フラーレンシェルカプセル)を提供する。(1)フラーレンを溶解している第1溶媒を含む溶媒と、前記第1溶媒よりもフラーレンの溶解能が小さな第2溶媒とを合わせる工程、(2)前記溶液と前記第2溶媒との間に液-液界面を形成する工程、及び(3)前記液-液界面にて炭素細線を析出させる工程を含む液-液界面析出法によって、フラーレンシェルカプセルは、触媒担持材料、プラスチック複合材料素材、水素などのガス貯蔵材料、燃料電池触媒などとしての用途を持つ新規な形状の特徴を持つフラーレンとする。また、C₆₀とC₇₀の2成分からな

るフラーレン細線であり、全く新しいC₆₀-C₇₀混合細線とその製造方法を提供する。

WO 2005/090232 A1



(74) 代理人: 西澤 利夫 (NISHIZAWA, Toshio); 〒107-0062
東京都 港区 南青山 6 丁目 1 1 番 1 号 スリーエフ南
青山ビルディング 7 F Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI,
NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,
SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護
が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA,
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ,
BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE,
BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

フラーレン中空構造針状結晶と C_{60} - C_{70} 混合細線 及びそれらの製造方法

技術分野

本発明は、フラーレン系炭素材料、特にフラーレン分子から成る中空構造を持つ針状結晶（フラーレンシェルカプセル） C_{60} - C_{70} 混合細線及びそれらの製造方法に関する。

背景技術

フラーレン細線（フラーレンナノウィスカー、フラーレンナノファイバー）は、内外の研究所、民間企業、大学で最近注目を集めており、開発競争が激化しつつある。本発明者らは、先に、液-液界面析出法を用いてフラーレン細線を製造する方法を開発した（特許文献1、2、非特許文献1）。

この方法は、フラーレンを構成要素とする炭素細線を得るにあたり、（1）フラーレンを溶解している第1溶媒を含む溶液と、前記第1溶媒よりもフラーレンの溶解能が小さな第2溶媒とを合わせる工程、（2）前記溶液と前記第2溶媒との間に液-液界面を形成する工程、及び（3）前記液-液界面にて炭素細線を析出させる工程を含む炭素細線の製造方法である。また、本発明者らは、フラーレン細線の成長中に可視光を照射することによって、著しく成長が促進されることを明らかにして来た（非特許文献2）。

しかし、これまでに製造されている細線は、 C_{60} 分子または C_{70} 分子のみからなる単体であり、その物性は、 C_{60} または C_{70} に固有のものであった。したがって、電気的性質、機械的性質、熱的性質、光学的性質などの物性を様々に変化させることができれば、フラーレン細線の実用

化に有効である。

さらに、本発明者の宮澤は、 C_{60} ナノチューブを熱処理することにより非晶質炭素壁を持つフラーレンシエルチューブを発見した（非特許文献 3、特許文献 3）。

特許文献 1：特開 2 0 0 3 - 1 6 0 0 号公報

特許文献 2：米国特許出願公開 2 0 0 2 0 1 9 2 1 4 3 号明細書

非特許文献 1：K. Miyazawa, Y. Kuwasaki, A. Obayashi and M. Kuwabarabara, "C60 nanowhiskers formed by the liquid-liquid interfacial precipitation method", J. Mater. Res., 17[1] (2002) 83-88,

特許文献 3：特願 2 0 0 3 - 3 4 6 1 1 7

非特許文献 2：M. Tachibana, K. Kobayashi, T. Uchida, K. Kojima, M. Tanimura and K. Miyazawa, "Photo-assisted growth and polymerization of C60 nanowhiskers", Chemical Physics Letters 374 (2003) 279-285

非特許文献 3：宮澤薫一，工業材料，5 2 [1] (2 0 0 4) 2 4 - 2 5

発明の開示

本発明は、上記の通りの背景から、新規な形状的特徴を持つフラーレンを提供することを課題としている。

まず、本発明は、 C_{60} や C_{60} 白金誘導体などのフラーレン分子から構成される中空部を有するカプセル状の針状結晶（フラーレンシエルカプセル）を提供する。本発明者らは、先に、液-液界面析出法を用いてフラーレン細線を製造する方法を開発したが、本発明は、この方法を応用して、 C_{60} フラーレン分子と C_{60} の白金誘導体で構成されるカプセル状針状結晶（フラーレンシエルカプセル）を作製することを可能とするも

のである。

このフラーレンシェルカプセルは、 C_{60} などのフラーレン分子からなる中空構造を持つ針状結晶であることに、その特徴を有する。このフラーレンシェルカプセルは、フラーレンナノウィスカーの常温合成法として本発明者らが確立した液-液界面析出法によって初めて合成され、見出された物質である。フラーレン分子から成る中空な針状結晶は今までに報告されていない。フラーレンシェルカプセルは新しい形態のフラーレンであり、類例が無い。フラーレンシェルカプセルは、触媒担持材料、プラスチック複合材料素材、水素などのガス貯蔵材料、燃料電池触媒などとしての用途を持つ。

すなわち、本発明は、第1には、フラーレン分子からなる中空構造部を持つ針状結晶を提供する。

また、本発明は、第2には、フラーレン分子が C_{60} 、 C_{70} 以上の高次フラーレン、金属内包フラーレン又はフラーレン誘導体であることを特徴とする上記の針状結晶を提供する。

また、本発明は、第3には、加熱又は電子線により変性されたことを特徴とする上記の針状結晶を提供する。

本発明は、第4には、閉じた形状もしくは穴が開いた形状を持つことを特徴とする上記の針状結晶を提供する。

本発明は、第5には、(1) フラーレンを溶解している第1溶媒を含む溶液と、前記第1溶媒よりもフラーレンの溶解能が小さな第2溶媒とを合わせる工程、(2) 前記溶液と前記第2溶媒との間に液-液界面を形成する工程、及び(3) 前記液-液界面にて炭素細線を析出させる工程を含む液-液界面析出法によるフラーレン分子からなる中空構造部を持つ針状結晶の製造方法を提供する。

また、本発明は、第6には C_{60} の白金誘導体を添加した C_{60} の有機溶液にアルコール類を加えることによって行なう液-液界面析出法によって C_{60} の針状結晶、中空構造部を持つ C_{60} 針状結晶、白金もしくはC

白金誘導体を含む C_{60} の針状結晶、又は白金もしくは C_{60} 白金誘導体を含む中空構造部を持つ C_{60} の針状結晶を製造する方法を提供する。

本発明は、第7には、 C_{60} の白金誘導体 ($(\eta^2-C_{60})Pt(PPh_3)_2$) を添加した C_{60} のトルエン飽和溶液とイソプロピルアルコールによる液-液界面析出法によって、 C_{60} の針状結晶、中空構造部を持つ C_{60} 針状結晶、白金もしくは白金誘導体を含む C_{60} の針状結晶、又は白金もしくは C_{60} 白金誘導体を含む中空構造部を持つ C_{60} の針状結晶を製造する方法を提供する。

さらに本発明は、第8には、 C_{60} と C_{70} の2成分からなるフラーレン細線であることを特徴とする $C_{60}-C_{70}$ 混合細線を提供する。

本発明は、第9には、 C_{60} と C_{70} の有機溶液に極性溶媒を加え、液-液界面析出法により $C_{60}-C_{70}$ 混合細線を合成することを特徴とする $C_{60}-C_{70}$ 混合細線の製造方法を提供する。

本発明の $C_{60}-C_{70}$ 混合細線の製造方法によれば、 C_{60} 分子と C_{70} 分子が混合した $C_{60}-C_{70}$ 混合細線を簡単に製造することができる。

図面の簡単な説明

図1は、 $(\eta^2-C_{60})Pt(PPh_3)_2$ のトルエン飽和溶液とイソプロピルアルコールの系の液-液界面析出法を用いて作製した $(\eta^2-C_{60})Pt(PPh_3)_2$ 針状結晶のTEM像(a)とそのHRTEM像(b)。単位胞を長方形で示す。

図2は、フラーレンシェルカプセルのTEM像(400kV)である。

図3は、 C_{60} フラーレンシェルカプセルのTEM像である。

図4は、穴が開いた C_{60} フラーレンシェルカプセルのTEM像である。

図5は、 C_{60} フラーレンシェルカプセル(図3)の透過電子顕微鏡EDX分析である。

図6は、図3のフラーレンシェルカプセルに対するHRTEM像である。

図 7 は、 $(\eta^2\text{-C}_{60})\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$ を添加した C_{60} 針状結晶の TEM 像である。

図 8 は、 C_{60} の Pt 誘導体 ($(\eta^2\text{-C}_{60})\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$) を含有する C_{60} 針状結晶 (図 7) の TEM-EDX 分析である。

図 9 は、電子線照射によって非晶質となった $(\eta^2\text{-C}_{60})\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$ 添加 C_{60} 針状結晶の TEM 像である。

図 10 は、(a) $(\eta^2\text{-C}_{60})\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$ 添加 C_{60} 針状結晶を電子線照射することにより生じた白金ナノ粒子 (粒子直径 = $3.2 \pm 0.8 \text{ nm}$) と (b) 白金ナノ粒子の HRTEM 像である。

図 11 は、 C_{60} ナノチューブの TEM 像である。

図 12 は、図 11 の C_{60} ナノチューブの HRTEM 像である。

図 13 は、両端部が閉じた構造を持つ C_{60} ナノチューブの TEM 像である。

図 14 は、閉じた殻構造を持つ中空な楔形 C_{60} 針状結晶の TEM 像である。

図 15 は、片端のみが閉じた構造を持つ C_{60} ナノチューブ (A, B) の TEM 像である。

図 16 は、中空部 A を持つ C_{60} 針状結晶の TEM 像である。

図 17 は、飽和 m-キシレン溶液の仕込み組成と、各溶液から得た $\text{C}_{60}\text{-C}_{70}$ 混合細線の高速液体クロマトグラフィーの分析結果との対応関係を示したグラフである。

図 18 は、各組成 (モル%表示) の $\text{C}_{60}\text{-C}_{70}$ 混合細線の X 線回折図形である。

図 19 は、各組成比の $\text{C}_{60}\text{-C}_{70}$ 混合細線の Raman 散乱スペクトルである。

図 20 は、 $\text{C}_{60}\text{-C}_{70}$ 混合細線の一例を示した光学顕微鏡写真である。

発明を実施するための最良の形態

<A>フラーレン中空構造針状結晶とその製造方法

本発明者らが開発した前記の液－液界面析出法は下記のとおりである。

フラーレンを構成要素とする炭素細線を得るにあたり、(1) フラーレンを溶解している第1溶媒を含む溶液と、前記第1溶媒よりもフラーレンの溶解能が小さな第2溶媒とを合わせる工程、(2) 前記溶液と前記第2溶媒との間に液－液界面を形成する工程、及び(3) 前記液－液界面にて炭素細線を析出させる工程を含む。

フラーレンシェルカプセルは、前記液－液界面析出法における結晶成長速度を制御することによって生成することを可能にするものであり、常温常圧環境下、白金誘導体を添加した有機溶液(第2溶媒)を用いるのみという、簡便なプロセスで製造可能である。このプロセスは、通常の白色蛍光灯のもとで行なうことができるが、波長を選択した光のもとで行なっても良い。

本発明の方法により閉じた形状もしくは穴が開いた形状を持つフラーレンシェルカプセルを製造できる。例えば、フラーレン誘導体、すなわち、 C_{60} の白金誘導体($(\eta^2-C_{60})Pt(PPh_3)_2$)を数重量パーセント添加した C_{60} のトルエン飽和溶液とイソプロピルアルコールによる液－液界面を形成したガラスピンを、 $10^\circ\text{C} \sim 25^\circ\text{C}$ (望ましくは 20°C)で、1日～1ヶ月以上静置し、析出法によって、中空な構造を持つ針状結晶を得ることができる。 $(\eta^2-C_{60})Pt(PPh_3)_2$ の添加量は、 C_{60} に対して1～10mass%が望ましい。

得られる針状結晶の直径は、10ナノメートルから100マイクロメートルオーダーの範囲にある大きさであり、10ナノメートルから数マイクロメートル以上の長さを持つ。

また、長さに対する直径の比で定義されるアスペクト比は、1以上である。また、このようにして生じた針状結晶に電子線照射を施して、ナノメートルサイズの白金微粒子を析出させ、分散させることが可能である。この針状結晶は、 600°C 以上の真空熱処理や100keV以上の高エ

エネルギーの電子線照射などの二次的作用によって、非晶質構造とさせることができる。

さらに、本発明は、フラレン分子からなる中空ファイバー（真性フラレンシェルチューブ）を得る指針をも提供する。また、本方法は、上記フラレンのみならず、 C_{70} 以上の高次フラレン、金属内包フラレンや $C_{60}[C(COOC_2H_5)_2]$ などのフラレン誘導体全般に適用することができる。

実施例 1

<作製方法>

C_{60} の白金誘導体である $(\eta^2-C_{60})Pt(PPh_3)_2$ のトルエン飽和溶液を用意した。 $(\eta^2-C_{60})Pt(PPh_3)_2$ は、株式会社 サイエンスラボラトリーズから購入した。トルエンは特級試薬を用いた。上記トルエンの飽和溶液を、適当な大きさ（内容量 5 mL ~ 20 mL の大きさが望ましい）の透明ガラスビンに、半分の高さまで入れ、冷却板上において、約 20℃以下に冷却した。上記のガラスビンに、約 20℃以下に冷却したイソプロピルアルコール（IPA、純度は特級が望ましい）を、ピペットを用いて、静かに滴下するか、ビン壁を伝わらせるかして、注ぎ込み、フラレンのトルエン溶液と IPA の液-液界面を形成させた。ここまでの一連の作業は、通常白色蛍光灯のもとで行なった。上記の液-液界面を形成したガラスビンを、20℃で、13日~55日間静置し、針状結晶を成長させた。

<透過電子顕微鏡による観察>

図 1 には、 $(\eta^2-C_{60})Pt(PPh_3)_2$ のトルエン飽和溶液とイソプロピルアルコールの系による液-液界面析出法で作製した $(\eta^2-C_{60})Pt(PPh_3)_2$ 針状結晶の TEM 像とその HRTEM 像及び FFT（高速フーリエ変換）図形を示す。HRTEM 像から明らかなように、 $(\eta^2-C_{60})Pt(PPh_3)_2$ 分子の C_{60} ケージ同士の間隔は、0.98 nm であって、 C_{60} ナノウィスカー

における C_{60} 分子の中心間距離と一致する。このことは、 $(\eta^2-C_{60})Pt(PPh_3)_2$ 針状結晶が成長できるためには、 C_{60} 分子が成長軸方向に稠密に配列することが必要であることを示しており、 $(\eta^2-C_{60})Pt(PPh_3)_2$ が長繊維のファイバーとなるための重要な指針が得られている。

実施例 2

<作製方法>

$(\eta^2-C_{60})Pt(PPh_3)_2$ を添加した C_{60} 飽和トルエン溶液を用意した。 $(\eta^2-C_{60})Pt(PPh_3)_2$ は、株式会社サイエンスラボラトリーズから購入した。 C_{60} は、純度 99.5% (MTR 社製)、トルエンは特級試薬を用いた。 $(\eta^2-C_{60})Pt(PPh_3)_2$ の添加量は、 C_{60} に対して 6 mass% とした。その他は実施例 1 の条件と同じ条件で針状結晶を成長させた。

<透過電子顕微鏡による観察>

図 2 に、 C_{60} -6% $(\eta^2-C_{60})Pt(PPh_3)_2$ 飽和トルエン溶液-I P A の系で生じた C_{60} の中空針状結晶（フラーレンシエルカプセル）の透過電子顕微鏡 (TEM) 像の例を示す (JEM-4010, 400 kV で観察)。図 3 に、フラーレンシエルカプセルのカプセル部分の拡大図を示す。中空部の存在は、モアレフリンジが観察されることにより明らかである。

閉じたフラーレンシエルカプセルの他に、図 4 の TEM 写真に示すように、穴が開いたフラーレンシエルカプセルも作製できる。穴あきフラーレンシエルカプセルは、官能基や触媒担持作業を容易にする。図 5 に、図 3 に示したフラーレンシエルカプセルの EDX 分析結果を示す。白金が検出されるので、 C_{60} の白金誘導体 $(\eta^2-C_{60})Pt(PPh_3)_2$ が取り込まれていることが分かる。銅 (Cu) のピークは、観察に用いた TEM のマイクログリッド支持体によるものである。

図 6 に、図 3 の中心部分の高分解能 TEM 像 (HRTEM) を示す。 C_{60} ケージが 1.0 nm の間隔で並んでいる様子が示されている。図 5 と図 6 から、図 2 と図 3 の物質は、 $(\eta^2-C_{60})Pt(PPh_3)_2$ を含む C_{60} の中空

針状結晶であることが明白である。図 7 に、 $(\eta^2\text{-C}_{60})\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$ を添加した空洞の無い C_{60} 針状結晶の TEM 像を示す。図 8 の TEM-EDX 分析により、図 7 の C_{60} 針状結晶が、白金誘導体を含むことが確認される。

実施例 3

実施例 1 で得られた針状結晶にエネルギー 400 keV、ビーム密度約 200 pA cm⁻² の電子線照射を行った。図 9 に、非晶質となった $(\eta^2\text{-C}_{60})\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$ 添加 C_{60} 針状結晶の TEM 像を示す。図 10 には、図 9 の針状結晶に生じた白金ナノ粒子の HRTEM 像と白金ナノ粒子の (111) 面の格子像を示す。このような白金ナノ粒子が分散した C_{60} 針状結晶は、燃料電池触媒として有用であることが期待される。

実施例 4

< C_{60} ナノチューブ（中空ファイバー）及び中空部を持つ C_{60} 針状結晶の作製方法>

C_{60} -1mol % $(\eta^2\text{-C}_{60})\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$ 組成 (C_{60} -2mass % $(\eta^2\text{-C}_{60})\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$ 組成) のフラーレン粉末 (MTR 社製) をトルエン 5 mL に超音波溶解して、飽和溶液を作製した。このフラーレン飽和トルエン溶液を 10 mL の透明ガラスビンに入れ、ほぼ等量のイソプロピルアルコール (IPA) を、ピペットを用いて静かに加え、下部がトルエン溶液、上部が IPA となるようにして液-液界面を形成した。液温は、20℃以下に保った。このガラスビンを、低温恒温器に入れ、20℃で10日間保管した。

<透過電子顕微鏡による観察>

このガラスビン中に生じた析出物を、カーボンマイクログリッドに載せて、透過電子顕微鏡 (JEM-4010, 加速電圧 400 kV) で観察した。図 11 に、直径 340 nm, 壁厚 46 ± 9 nm, 5 μm 以上の長さを持つ C_{60} ナノチューブ (C_{60}NT) を示す。この C_{60}NT の壁には、

ナノサイズの開口部が多数存在しているので、様々な分子をチューブの内部に取り込むことが可能であり、高い比表面積をもっていることがわかる。

また、図 1 2 に図 1 1 の高分解能透過電子顕微鏡 (H R T E M) 像を示す。図 1 2 に示すように、この C_{60} N T は、格子定数 $a = 1.36 \pm 0.02$ nm の面心立方晶 (f c c) で指数付けできる。また、常温常圧の C_{60} 分子結晶 (f c c, 格子定数 $a = 1.417$ nm) に比べて、4 % ほど C_{60} 分子間の中心距離が縮小していることがわかった。

図 1 3 には、よりアスペクト比の小さい C_{60} N T の T E M 像を示す。この図 1 3 中の A の C_{60} N T の電子回折図形に示すように、結晶質であることがわかる。さらに、この C_{60} N T 表面は多数のナノサイズの開口部を有していることもわかる。

図 1 4 に示すように、楔形の端部を持つ C_{60} のチューブ状構造 (楔形中空 C_{60} 針状結晶) も作製された。この図 1 4 の矢印で示すように、表面層が単結晶であることを示すモアレ縞が観察されている。また、この楔形中空 C_{60} 針状結晶の表面は完全に閉じた構造を有していることがわかった。

図 1 5 には、片端のみが閉じた構造を持つ C_{60} 針状結晶を示す。針状結晶 A の矢印 C で示すように、モアレ縞が生じており、表面の殻構造 C_{60} の単結晶であることがわかる。また、B は、およそ 2 の小さなアスペクト比を持つ C_{60} 針状結晶であるが、形状から、中空構造部を持つ C_{60} 結晶の成長は、殻構造が最初に形成され、内部がその後で充填されると成長メカニズムを提案できる。

図 1 6 は上記の成長メカニズムを支持するものである。図 1 6 に、中空部 A を持つ C_{60} 針状結晶の作製例である。中空部 A は、 C_{60} の針状結晶が、閉じた構造を持つ針状の結晶質殻構造が端部から成長して、内部を完全に充填できなかったためと考えられる。成長軸に沿って、より明るい、密度の薄い構造ができていることを示す線形コントラスト B は、

空洞部が成長時に形成されたことを示唆する。

 C_{60} - C_{70} 混合細線とその製造方法

C_{60} - C_{70} 混合細線の製造においては、 C_{60} と C_{70} の混合粉末をキシレン、トルエン等の極性の比較的低い有機溶媒に溶解させ、これに極性溶媒を加えることで液-液界面析出法で C_{60} - C_{70} 混合細線を生成させる。この場合の極性溶媒としてはアルコール、DMF、DMSO、ニトリル、ハロゲン化炭化水素等の各種のものから選択されてよいが、なかでも、アルコール、特にイソプロピルアルコールが好適である。その添加量は、液-液界面の形成によるフラーレン (C_{60} - C_{70}) 混合細線の析出が可能であれば適宜であってよい。

実施例 5

C_{60} (純度 99.9%) 粉末と C_{70} (純度 99.9%) 粉末を、各組成 (C_{70} の質量% : 0%、6.5%、10.3%、18.0%、21.3%、25.3%、33.6%、100%) で混合し、各混合粉末を m-キシレン 25 ml に溶解させて飽和溶液を作った。各々の C_{60} - C_{70} 混合溶液を透明ガラスバイアル瓶に注ぎ、イソプロピルアルコールを静かに管壁を伝わらせて注ぎ、液-液界面を作り、2週間 20℃ の環境に静置した。その後、溶液をろ過し、生じた細線を回収した。そして、細線をトルエンに溶解させ、高速液体クロマトグラフィー (HPLC) によって C_{60} と C_{70} の組成比を測定した。また、X線回折法、Raman 分光法によって構造を解析した。

図 17 に、飽和 m-キシレン溶液の仕込み組成と、各溶液から得た C_{60} - C_{70} 混合細線の高速液体クロマトグラフィーの分析結果との対応関係を示す。溶液と仕込み量との間に組成のずれが生じており、細線中に取り込まれた C_{70} は、仕込み組成に比べてわずかに少なくなっていることがわかる。これは、 C_{60} に比べて C_{70} の方が細線になりにくいことを意味している。

図 18 に、各組成 (モル%表示) の C_{60} - C_{70} 混合細線の X線回折図

形を示した。 C_{70} を添加すると、体心斜方晶になることがわかる。また、 C_{70} の添加量が増えると、 C_{60} に比べて結晶性が向上することがわかる。一方、 C_{70} の添加量の増大にともなう C_{70} 分子結晶固有のピークは観察されない。このことから、 C_{70} は C_{60} マトリックス中に固溶していると考えられる。

各組成比の $C_{60}-C_{70}$ 細線の Raman 散乱スペクトルは図 19 に示したとおりである。 C_{60} ピークは 1468cm^{-1} に、 C_{70} のピークは 1567cm^{-1} に見られる。前者は pristine C_{60} における五員環の伸縮に起因する $A_g(2)$ モード、後者は pristine C_{70} における E_2' モードにそれぞれ相当している。したがって、 $C_{60}-C_{70}$ 混合細線の C_{60} 分子および C_{70} 分子は pristine の状態と変わらない状態にあり、 $C_{60}-C_{70}$ 混合細線中では C_{60} 分子と C_{70} 分子同士は強い相互作用を持っていないことがわかる。このことから、単体の C_{60} 細線と C_{70} 細線の物性が複合化された物性や機能、 C_{60} 細線および C_{70} 細線のみでは実現できない物性や機能が実現可能であると推定される。

図 20 は、 $C_{60}-C_{70}$ 混合粉末 (C_{70} の含有量約 20 mass%) を用いてトルエン-イソプロピルアルコールの系による液-液界面析出法により作製した $C_{60}-C_{70}$ 混合細線の例を示している。

もちろん、本発明は、以上の実施例 5 によって限定されるものではない。有機溶液や極性溶媒の種類などの細部については様々な態様が可能であることはいうまでもない。

産業上の利用可能性

本発明の方法によって得られるフラーレンシエルカプセルや真性フラーレンシエルチューブは、管壁がフラーレン分子からなるので、水酸基、マロン酸基、スルホン酸基などの官能基で内外を修飾することができるため、触媒、抗菌剤、活性酸素発生媒体など多様な機能を付与することができる。

また、本発明の形状的特徴を持つカプセル状フラーレンは、これまでに無かった。フラーレンシェルカプセルは、触媒担持材料、吸着剤、各種ガス貯蔵剤、軽量樹脂複合材料としての広い用途を持つ。使用後は、分解させてフラーレン分子を回収することにより、リサイクルすることが可能となる。本技術を発展させることにより、管壁がフラーレン分子のみからなる、中空なフラーレンナノファイバー（＝“真性フラーレンシェルチューブ”）を作製する可能性が開かれる。

さらにまた、本発明によって、半導体である $C_{60}-C_{70}$ 混合細線の電氣的性質、機械的性質、熱的性質、光学的性質などの物性を様々に変えることができ、性質を細かく変化させた半導体としての用途が期待される。

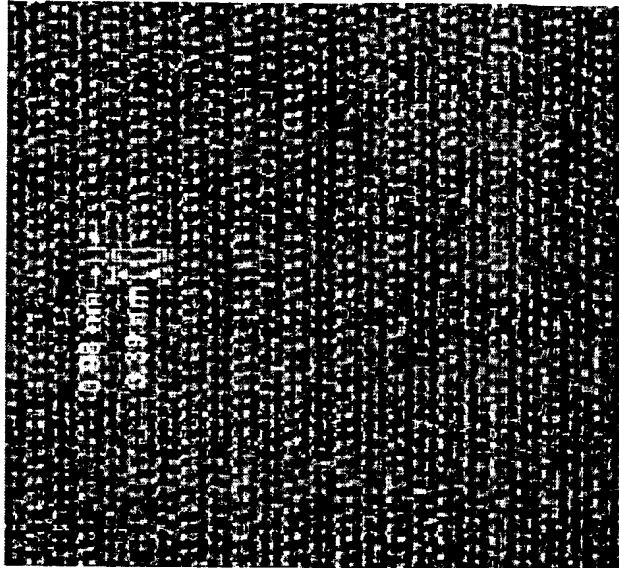
また、この出願の発明の $C_{60}-C_{70}$ 混合細線によれば、組成を変化させることにより、電気抵抗率、機械的性質、耐熱性、光吸収などの物性値を様々に変化させることが可能となる。単体のみでは実現できない物性や機能が実現される。

請求の範囲

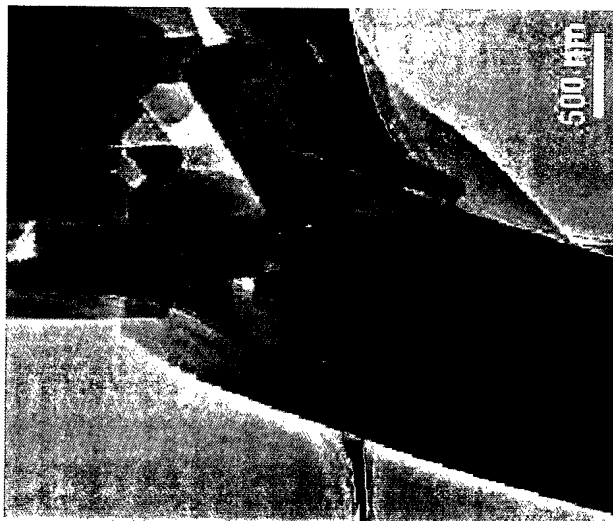
1. フラーレン分子からなる中空構造部を持つ針状結晶。
2. フラーレン分子が C_{60} 、 C_{70} 以上の高次フラーレン、金属内包フラーレン又はフラーレン誘導体であることを特徴とする請求項 1 記載の針状結晶。
3. 加熱又は電子線により変性されたことを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の針状結晶。
4. 閉じた形状もしくは穴が開いた形状を持つことを特徴とする請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載の針状結晶。
5. (1) フラーレンを溶解している第 1 溶媒を含む溶液と、前記第 1 溶媒よりもフラーレンの溶解能が小さな第 2 溶媒とを合わせる工程、
(2) 前記溶液と前記第 2 溶媒との間に液-液界面を形成する工程、及び
(3) 前記液-液界面にて炭素細線を析出させる工程を含む液-液界面析出法によるフラーレン分子からなる中空構造部を持つ針状結晶の製造方法。
6. C_{60} の白金誘導体を添加した C_{60} の有機溶液にアルコール類を加えることによって行なう液-液界面析出法によって C_{60} の針状結晶、中空構造部を持つ C_{60} 針状結晶、白金もしくは C_{60} 白金誘導体を含む C_{60} の針状結晶、又は白金もしくは C_{60} 白金誘導体を含む中空構造部を持つ C_{60} の針状結晶を製造する方法。
7. C_{60} の白金誘導体 ($(\eta^2-C_{60})Pt(PPh_3)_2$) を添加した C_{60} のトルエン飽和溶液とイソプロピルアルコールによる液-液界面析出法によって、 C_{60} の針状結晶、中空構造部を持つ C_{60} 針状結晶、白金もしくは白金誘導体を含む C_{60} の針状結晶、又は白金もしくは C_{60} 白金誘導体を含む中空構造部を持つ C_{60} の針状結晶を製造する方法。
8. C_{60} と C_{70} の 2 成分からなるフラーレン細線であることを特徴とする $C_{60}-C_{70}$ 混合細線。

9. C_{60} と C_{70} の有機溶液に極性溶媒を加え、液-液界面析出法により $C_{60}-C_{70}$ 混合細線を合成することを特徴とする $C_{60}-C_{70}$ 混合細線の製造方法。

図 1



(b)



(a)

図 2



図 3

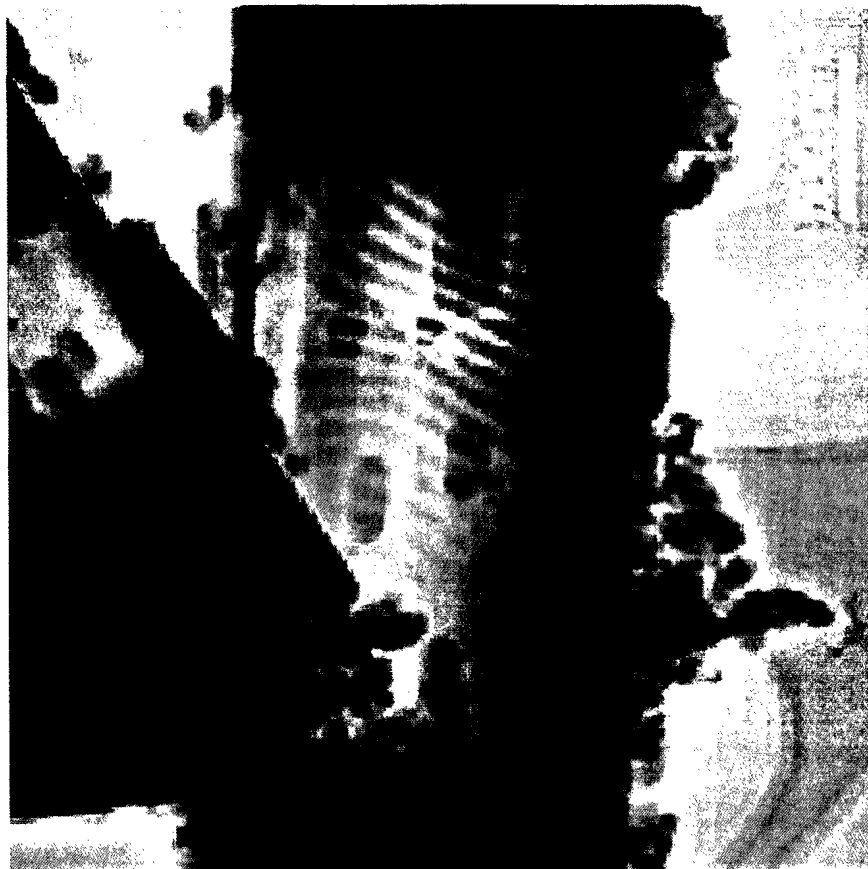


図 4



図 5

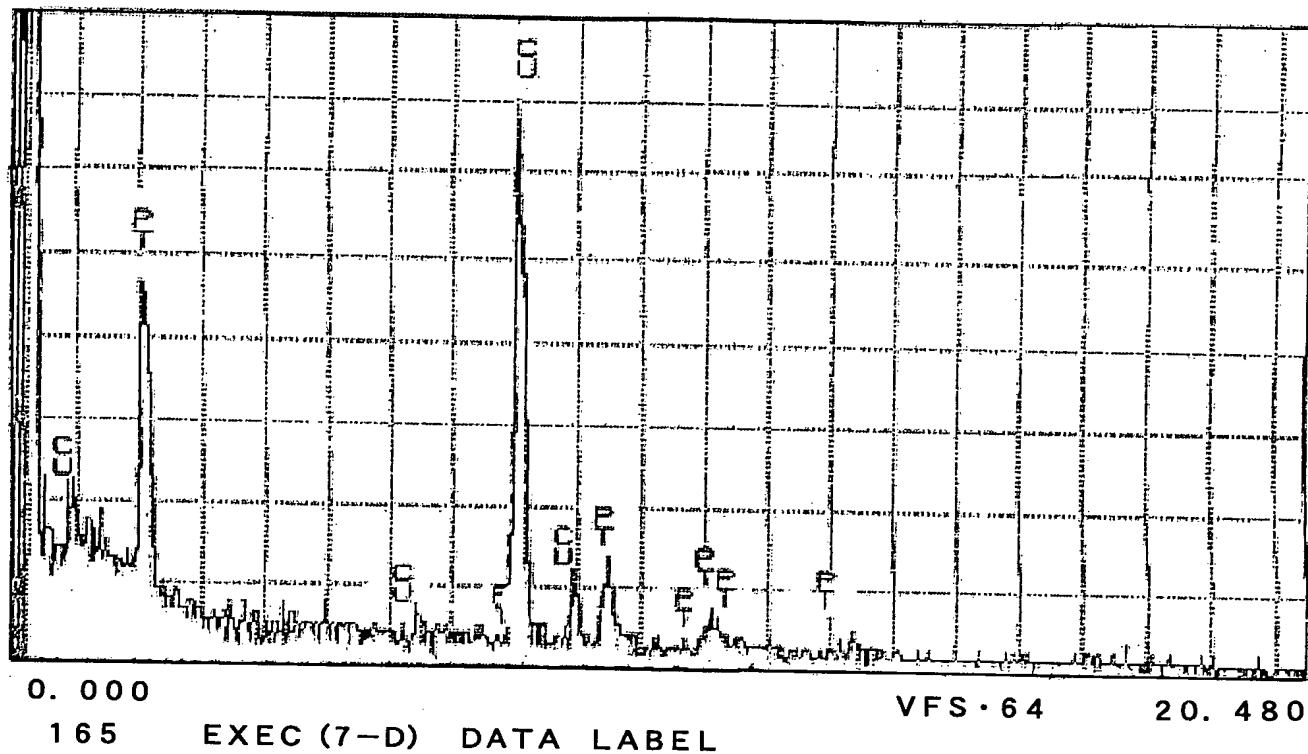


図 6

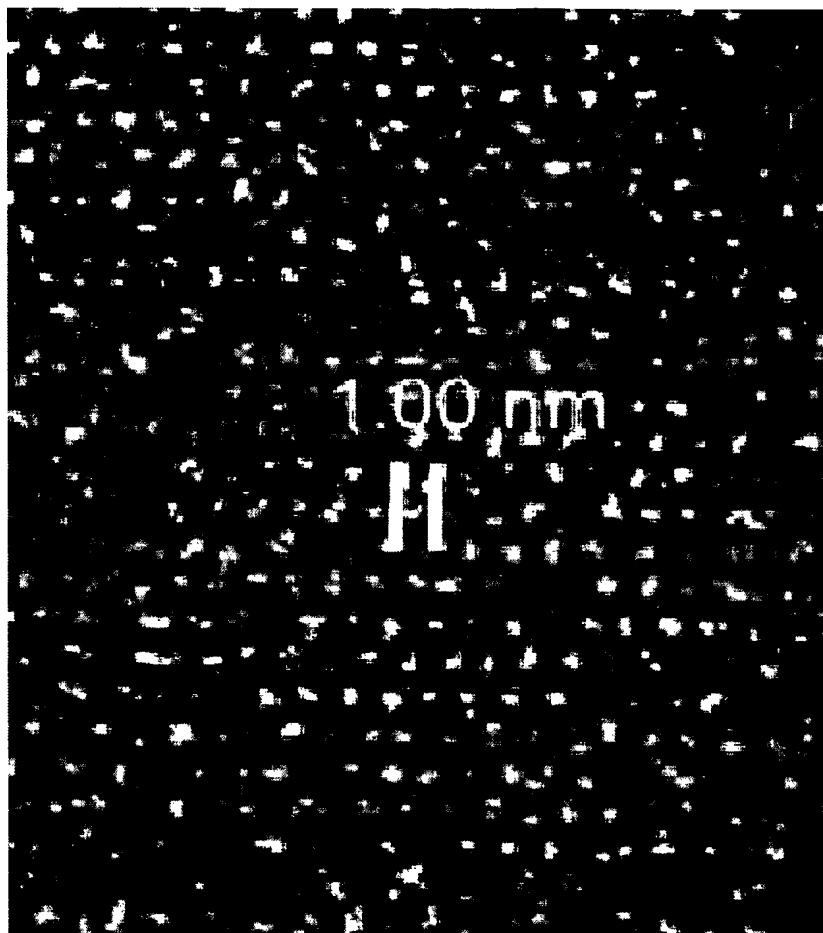


図 7

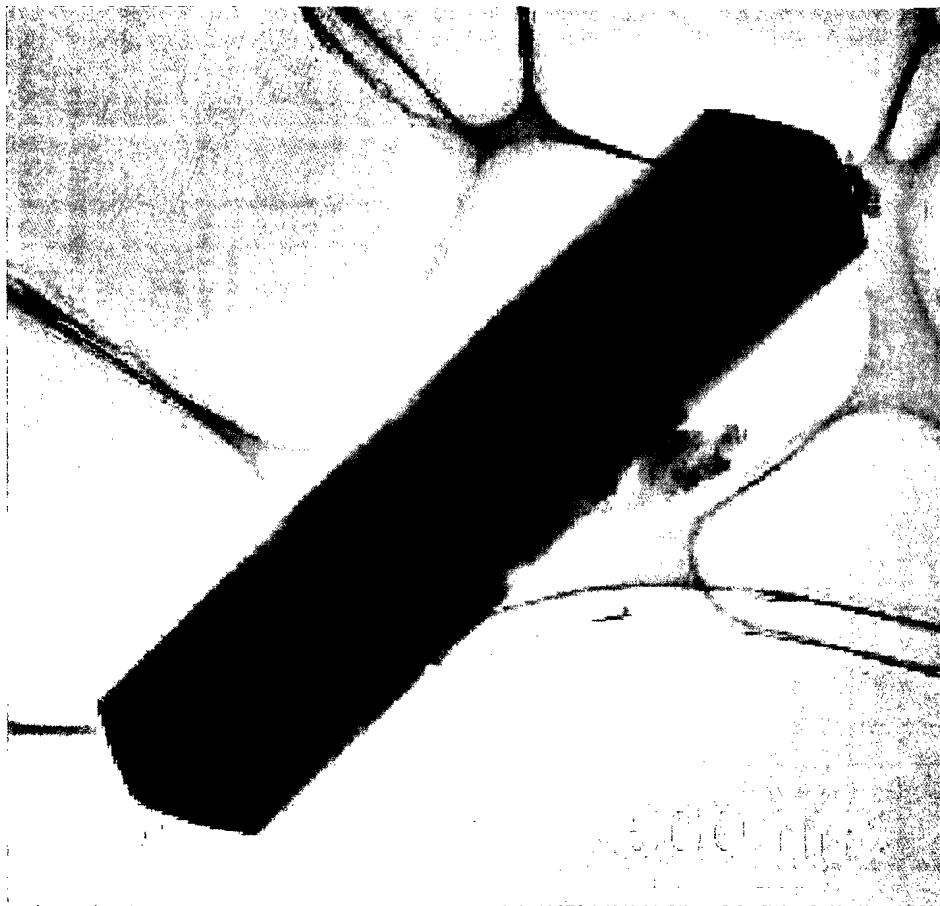


図 8

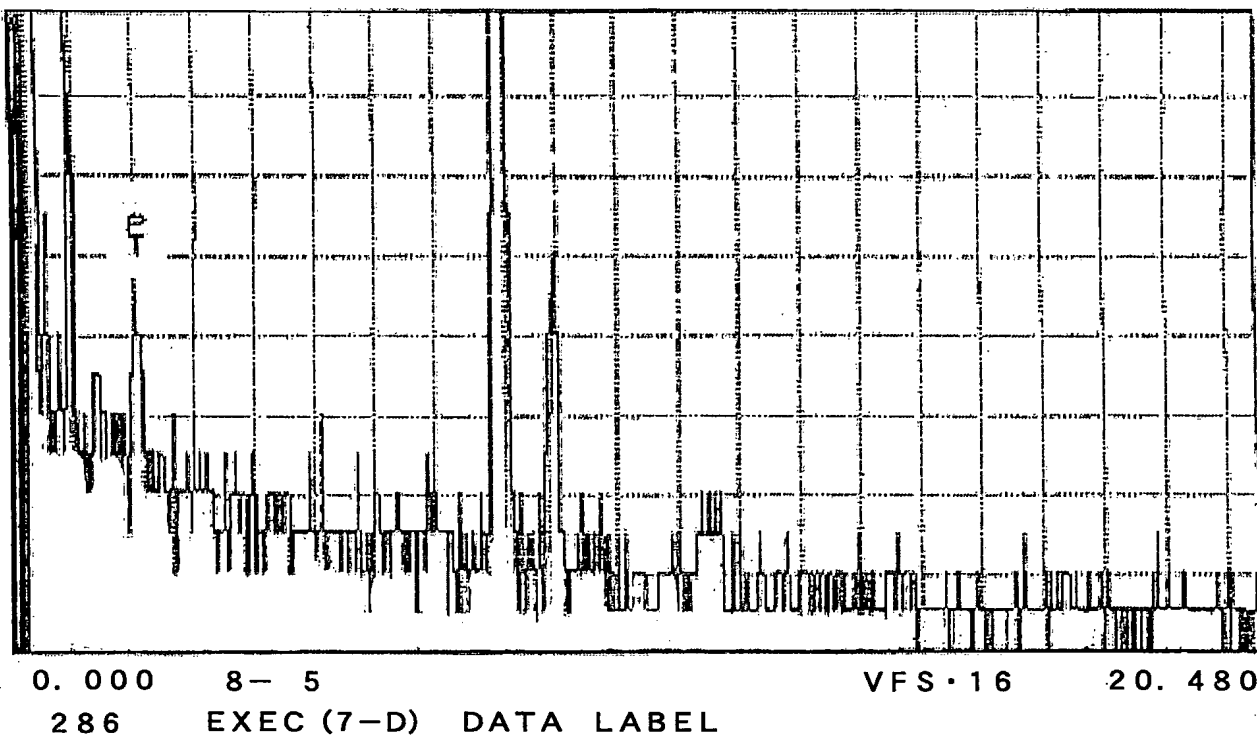


図 9



図 1 0

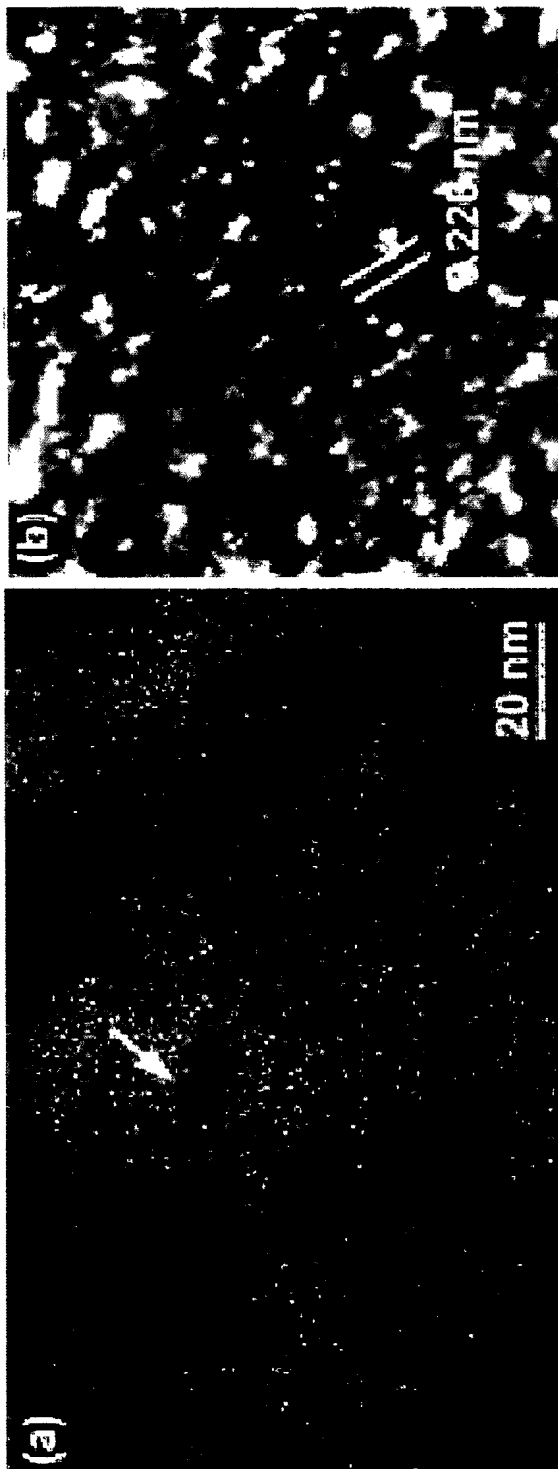


図 1 1

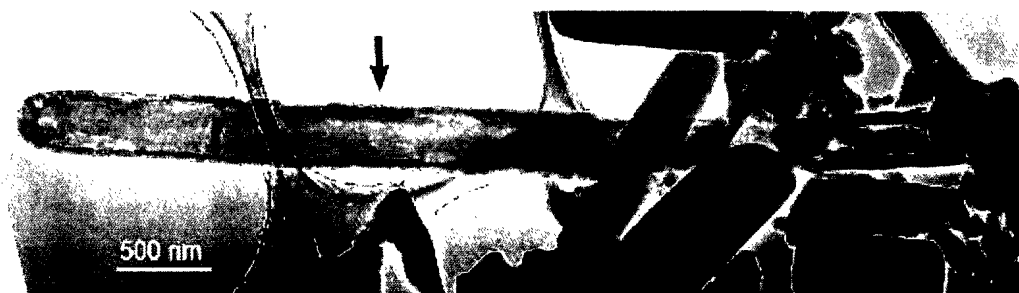


図 1 2

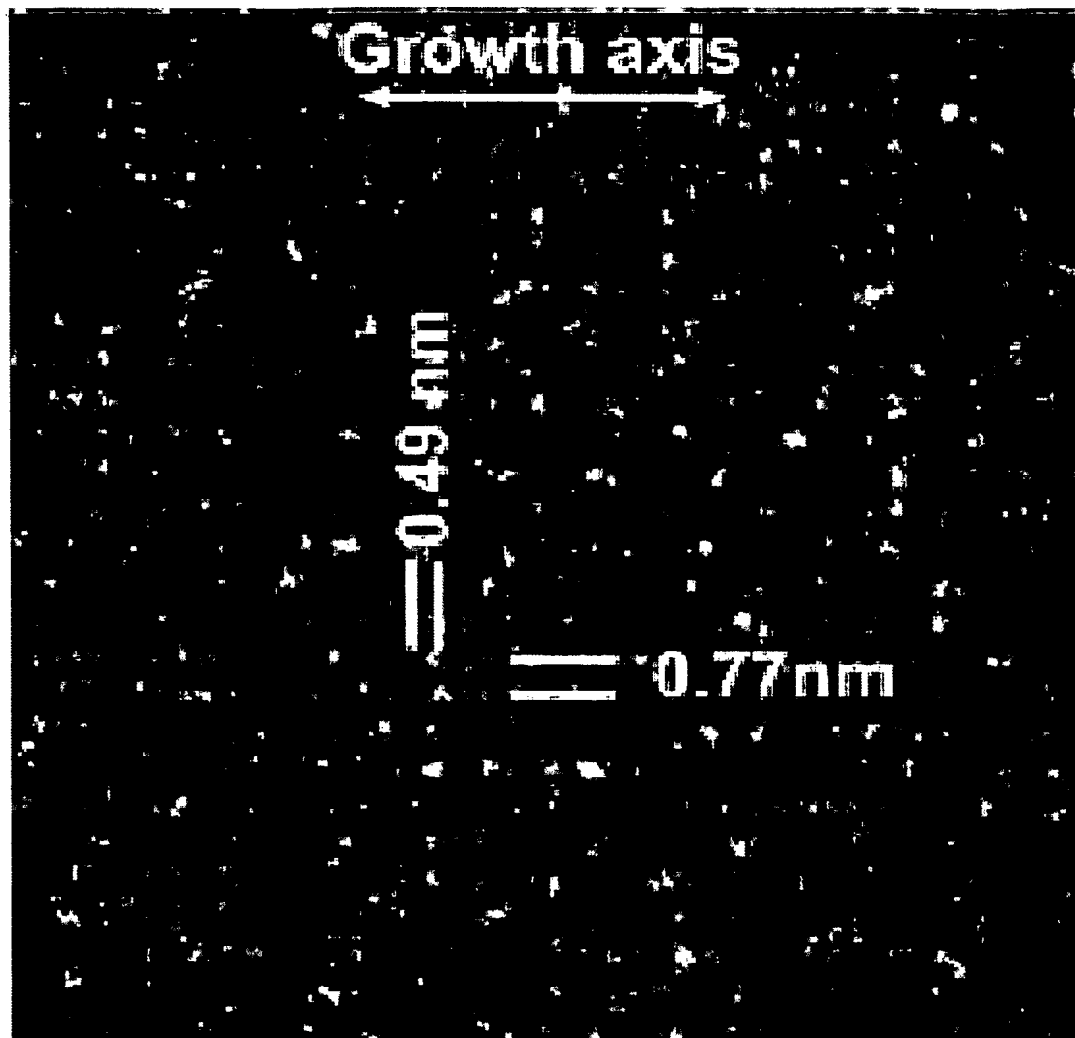


図 13

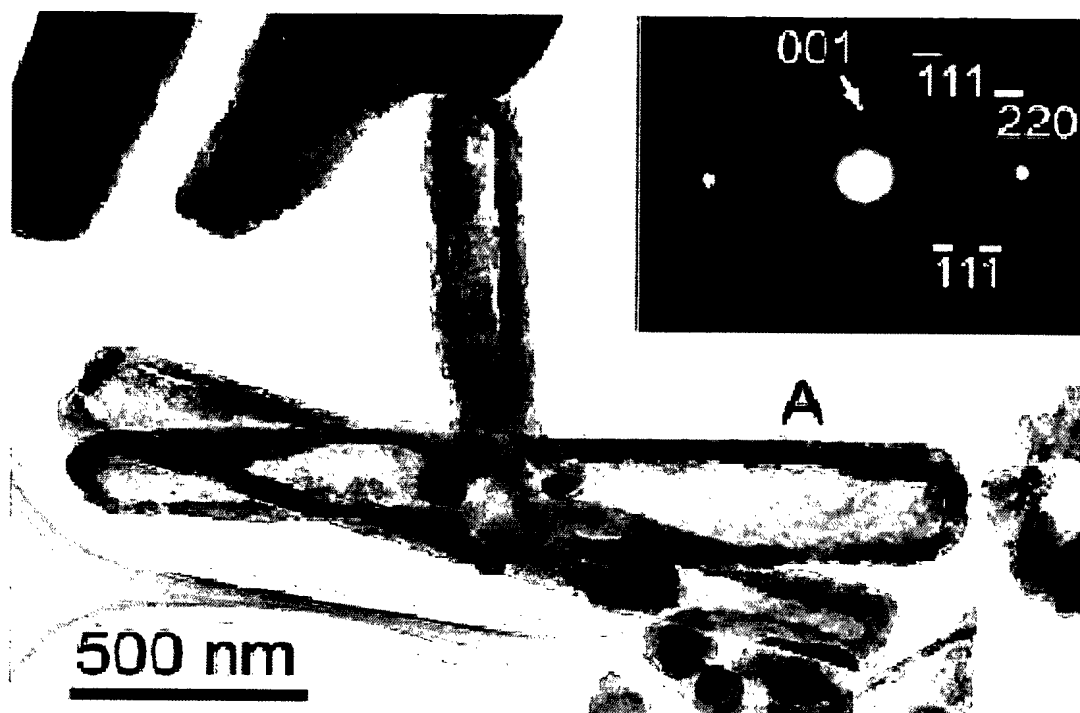


図 14

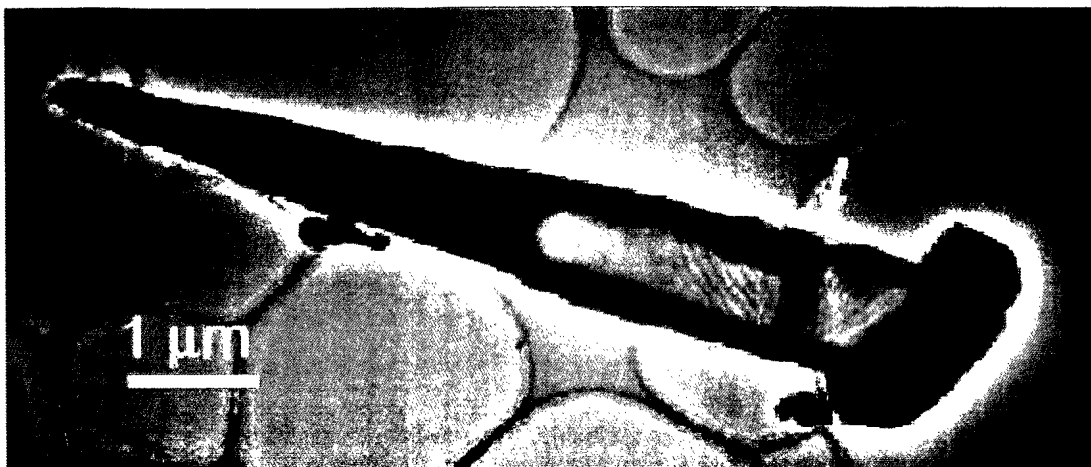


図 15

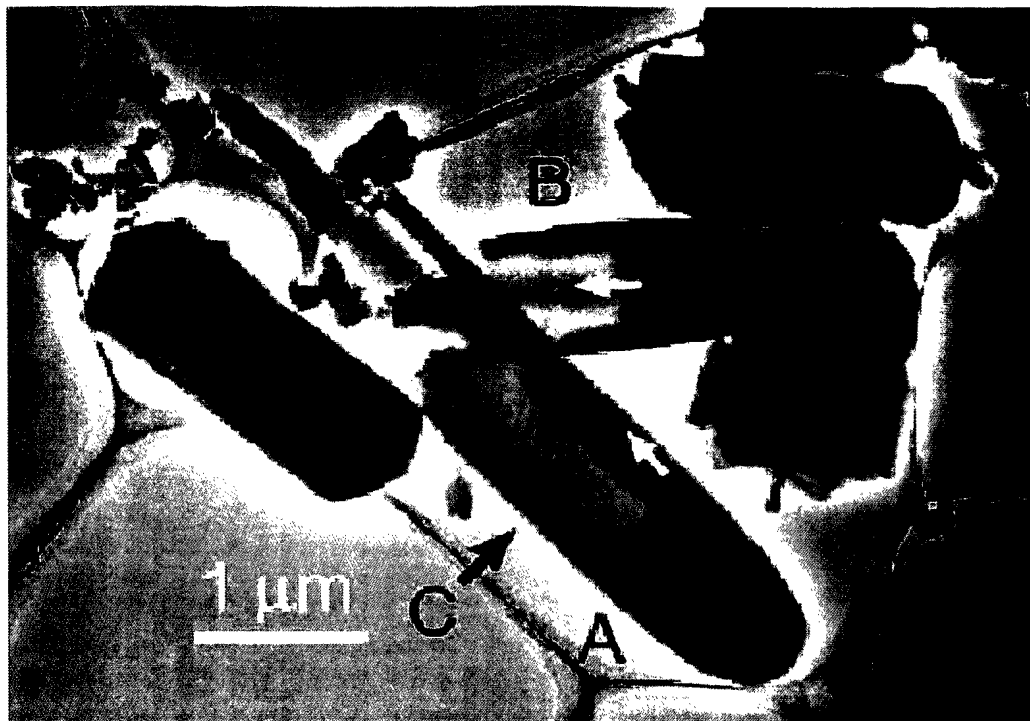


図 16

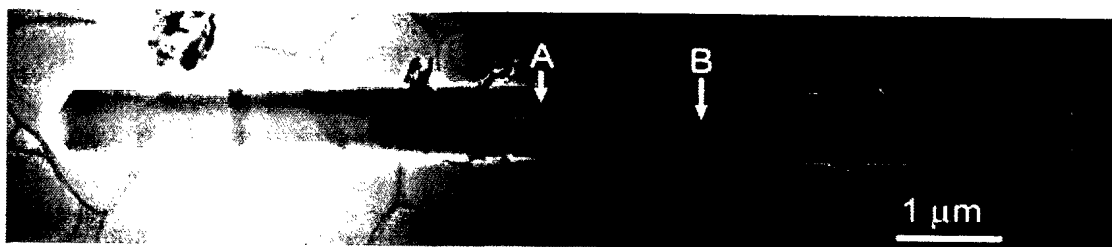


図 17

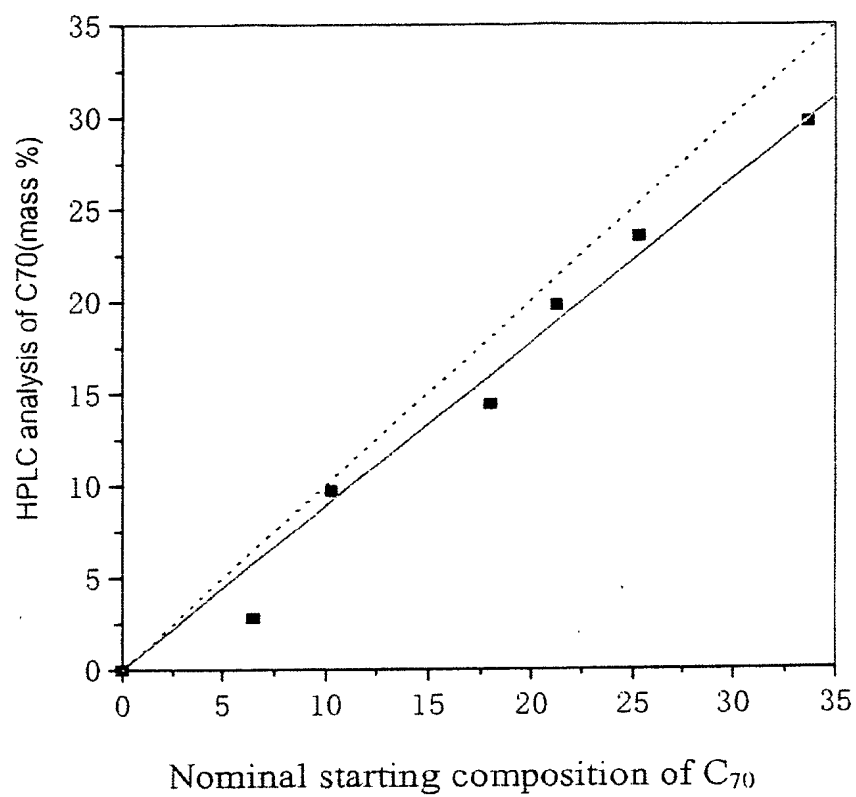


図 18

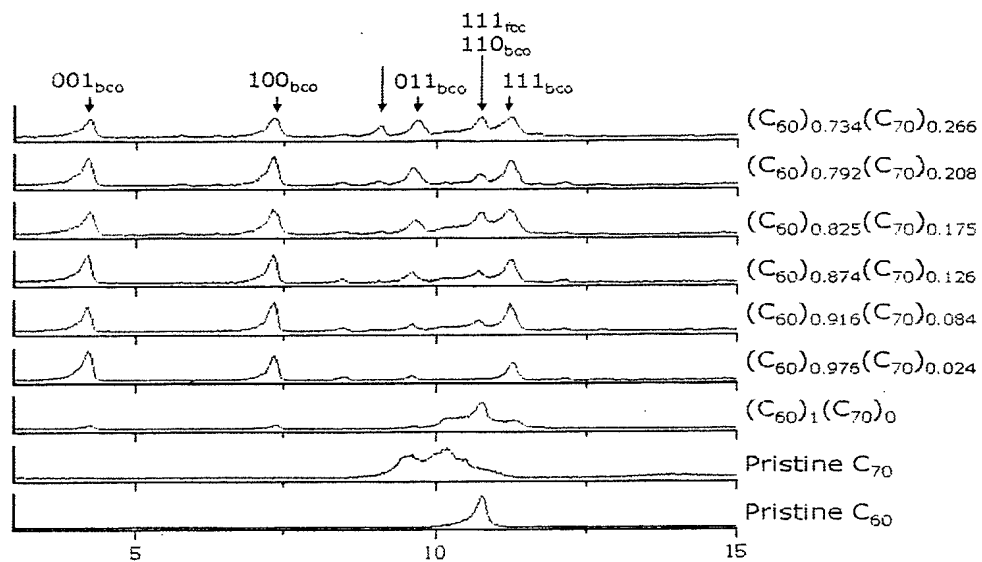


図 19

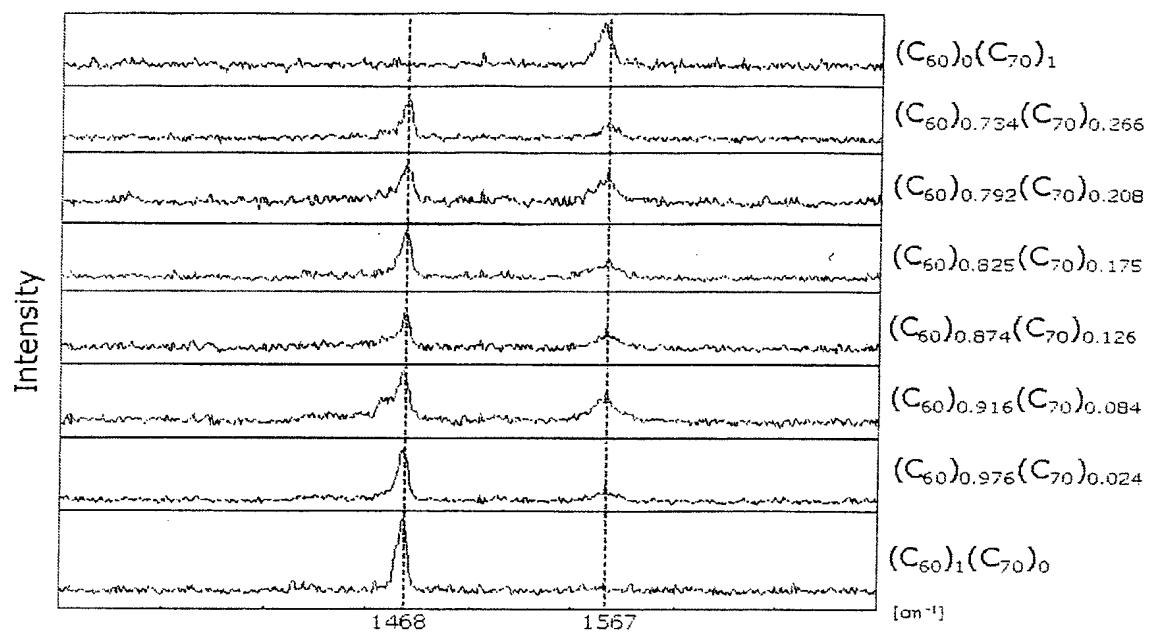


図 20



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/002659

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C01B31/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C01B31/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus(JOIS), Science Citation Index Expanded (Web of Science)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2003-1600 A (President of The University of Tokyo), 08 January, 2003 (08.01.03), Claims; Par. Nos. [0023], [0087] to [0092], [0109], [0157], [0228] to [0235] & US 2002/0192143 A1	1-5, 8, 9 6, 7
A	Shigekazu MIYAZAWA et al., "C ₆₀ Yudotai Nano Whisker no Toka Denken Kaiseki", Denshi Kenbikyō Gakkai Dai 59 Kai Gakujutsu Koenkai Happyō Yoshishu, 07 June, 2003 (07.06.03), page 160	1-9



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 May, 2005 (13.05.05)

Date of mailing of the international search report

31 May, 2005 (31.05.05)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/002659

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The "special technical feature" of claims 1 to 5 relates to a needle crystal comprising fullerene molecules and having a hollow-structured portion, the "special technical feature" of claims 6 and 7 relates to the preparation of any of a needle crystal of C₆₀, a needle crystal of C₆₀ having a hollow-structured portion, a needle crystal of C₆₀ containing platinum or a platinum derivative and a needle crystal of C₆₀ having a hollow-structured portion containing platinum or a platinum derivative, and the "special technical feature" of claims 8 and 9 relates to a fullerene fine wire comprising two components of C₆₀ and C₇₀. There is no technical relation among these inventions involving (continued to extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/002659

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

one or more of the same or corresponding special technical features,
and therefore these inventions are not so linked as to form the single
general inventive concept.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. ⁷ C01B31/02		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. ⁷ C01B31/02		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2005年 日本国実用新案登録公報 1996-2005年 日本国登録実用新案公報 1994-2005年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) JSTPlus(JOIS), Science Citation Index Expanded (Web of Science)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 2003-1600 A (東京大学長) 2003.01.08 特許請求の範囲、[0023]、[0087]-[0092]、[0109]、[0157]、[0228]- [0235]、& US 2002/0192143 A1	1-5,8,9 6,7
A	宮澤薫一他、C60誘導体ナノウィスカーの透過電顕解析、電子顕微鏡学 会第59回学術講演会発表要旨集、2003.06.07、第160頁	1-9
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 13.05.2005		国際調査報告の発送日 31.5.2005
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番5号		特許庁審査官 (権限のある職員) 宮澤 尚之 電話番号 03-3581-1101 内線 3416

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるときこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1～5の「特別な技術的特徴」は、フラーレン分子からなる中空構造部を持つ針状結晶に関し、請求の範囲6および7の「特別な技術的特徴」は、C₆₀の針状結晶、中空構造部を持つC₆₀針状結晶、白金もしくは白金誘導体を含むC₆₀の針状結晶、又は白金もしくは白金誘導体を含む中空構造部を持つC₆₀針状結晶のいずれかを製造することに関し、請求の範囲8および9の「特別な技術的特徴」は、C₆₀とC₇₀の2成分からなるフラーレン細線に関するものである。これらの発明は、一又は二以上の同一又は対応する特別な技術的特徴を含む技術的な関係にないから、単一の一般的発明概念を形成するように連関しているものとは認められない。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。